

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 077 430

F 25494 IVb/39 c

ANMELDETAG: 15. APRIL 1958

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

10. MÄRZ 1960

1

Ein Pffropfpolymerisat ist ein hochpolymerer Stoff, dessen Moleküle aus zwei oder mehreren polymeren Anteilen verschiedener Zusammensetzung bestehen, die durch Hauptvalenzen verbunden sind. Zum Beispiel kann ein Pffropfpolymeres erhalten werden, indem die Polymerisation eines Monomeren in Gegenwart eines bestimmten Polymeren durchgeführt wird. Je nach Art des vorgelegten Polymeren kann die Pffropfung an dessen Kettenenden oder längs der Polymerketten durch die bekannten Kettenübertragungsmechanismen erfolgen.

Im Vergleich zu gewöhnlichen Mischpolymerisaten haben entsprechende Pffropfpolymerisate ganz andere physikalische Eigenschaften, die den Pffropfpolymerisaten bereits neue interessante Anwendungsgebiete erschlossen haben.

Außerordentliches Interesse besitzen Pffropfpolymerisate von Vinylestern mit Polyalkylenoxyden bzw. Polyalkylenglykolen und deren Derivate.

Die bisher bekannten Pffropfpolymerisate mit Polyalkylenoxyden befassen sich mit der Aufpffropfung von monomeren Alkylenoxyden auf vorgelegte Polymere mit reaktionsfähigen Gruppen.

So ist bekannt, Pffropfpolymerisate durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf Polymere mit aktivem Wasserstoff, wie z. B. Cellulose, Polyamide usw., herzustellen.

In der USA.-Patentschrift 2 602 079 wird die zweistufige Herstellung oxalkylierter Polymerer von Vinylestern beschrieben:

In erster Stufe wird z. B. ein höherer Vinylester, wie Vinylpalmitat, Vinylaurat usw., in Xylol mit Dibenzoylperoxyd polymerisiert und das Polymere in einer zweiten Stufe nach Zugabe von Natrium-methylat im Autoklav durch Aufdrücken von Äthylenoxyd bei 160° C und 10 atm oxäthylisiert.

Das Verfahren ist umständlich und gefährlich, dazu wegen der Verwendung von Lösungsmitteln nicht besonders wirtschaftlich.

Es wurde nun gefunden, daß man in überraschend einfacher Weise Pffropfpolymerisate von polymerisierbaren Verbindungen, vorzugsweise Vinylestern, auf Polyalkylenoxyden bzw. Polyalkylenglykolen erhält, wenn man entsprechende Polyalkylenglykole in den monomeren Vinylestern mit oder ohne zusätzliche Lösungsmittel auflöst und nach Zugabe radikalischer Aktivatoren in einem geeigneten Gefäß in homogener Phase polymerisiert.

Polyalkylenglykole lösen sich leicht in Vinylestern; bei Einsatz von über 10 Gewichtsprozent Polyalkylenglykol (bezogen auf Vinylester) empfiehlt es sich, zur Beschleunigung des Auflösens eventuell schwach auf 30 bis 40° C zu erwärmen.

Man kann auch so verfahren, daß die Auflösung des

Verfahren zur Herstellung von Pffropfpolymerisaten von Polyvinylestern

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Karl-Heinz Kahrs, Frankfurt/M.,
Dr. Anton Staller, Dr. J. Wolfgang Zimmermann,
Frankfurt/M.-Unterliederbach,
und Dr. Werner Ehmann, Frankfurt/M.,
sind als Erfinder genannt worden

2

Polyalkylenglykols während des Zulaufs des Monomeren in das Polymerisationsgefäß oder in diesem selbst erfolgt; dabei läßt man das Polyalkylenglykol in geschmolzenem Zustand im aliquoten Verhältnis mit dem Vinylester gleichzeitig zulaufen.

Es ist zweckmäßig, einen Teil der Lösung durch Erhitzen anzupolymerisieren und nach dem Reaktionsstart das restliche Gemisch zulaufen zu lassen. Vorteilhaft verläuft die Reaktion in Gegenwart inerte Gase wie Stickstoff usw.

Selbstverständlich kann man die Polymerisation auch in kontinuierlicher Weise durchführen.

Man erhält glasklare bis wenig opake Blöcke, die 50 bis 99% des eingesetzten Polyalkylenglykols im Pffropfpolymerisat gebunden enthalten. Das nicht umgesetzte Polyalkylenglykol kann z. B. durch mehrmaliges Umfällen vom Pffropfpolymerisat getrennt werden. Für viele technische Verwendungszwecke kann jedoch das bei der Polymerisation anfallende Rohprodukt eingesetzt werden, so daß eine Reinigungsoperation nicht notwendig ist.

Die chemische Untersuchung der neuen Produkte weist darauf hin, daß das Aufpffropfen des Vinylesters längs der Polyalkylenoxydketten durch einen radikalischen Kettenübertragungsmechanismus ausgelöst wird. Um die Wahrscheinlichkeit der Übertragung zu erhöhen, wird bevorzugt in homogener Phase in Abwesenheit von zusätzlichen Lösungsmitteln gearbeitet.

Die Eigenschaften der neuen Pfröpfpolymerisate unterscheiden sich wesentlich von denen reiner Mischungen aus Polyvinylestern mit Polyalkylenglykolen, z. B. im Verhalten entsprechender Lösungen in Methanol bei der Ausfällung mit Wasser usw.

Als Vinylester eignen sich die bekannten Verbindungen, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat allein oder in Mischung miteinander oder in Mischung mit anderen mischpolymerisierbaren Verbindungen.

Als Aktivatoren kommen die üblichen, vorzugsweise im organischen Medium löslichen radikalbildenden Typen in Betracht, z. B. Diacetylperoxyd, Dibenzoylperoxyd, Dilauroylperoxyd, α, α -Azodiisobutyronitril usw., die in Mengen von 0,01 bis etwa 10%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 2%, angewendet werden, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Monomeren. Auch eine Aktivierung durch Redoxkatalyse, z. B. durch das System Dibenzoylperoxyd—Benzoin und/oder durch Bestrahlung kommt in Betracht.

Die Wahl der Reaktionstemperatur richtet sich nach dem gewählten Monomeren wie auch nach dem Aktivatorsystem. Im allgemeinen wird man bei Temperaturen zwischen 50 und 100° C arbeiten. Man kann bei Verwendung geeigneter Redoxsysteme auch bei niederen Temperaturen und gegebenenfalls auch bei höheren Temperaturen eventuell unter Druck arbeiten.

Als Polyalkylenglykole eignen sich unter anderem Polyäthylenglykole vom Molekulargewicht 88 bis 25 000 und darüber hinaus, vorzugsweise solche vom

Molekulargewicht 4000 bis 25 000, entsprechende Polypropylenglykole sowie die höheren Homologen. In Betracht kommen ferner Produkte, die aus Co- und Terpolymeren des Äthylenoxyds mit 1,2-Epoxybutan, Isobutylendioxyd, Verbindungen aus der aromatischen Reihe, z. B. Styroloxyd, bestehen.

Als besonders interessant haben sich die oxäthylierten Polypropylenoxyde erwiesen, die z. B. aus einem Mittelstück von Polypropylenoxyd vom Molekulargewicht etwa 2000 bis 7000 bestehen und an beiden Enden mit etwa 40 bis 70 Mol Äthylenoxyd umgesetzt sind. Diese Produkte können in hohem Anteil bei der Pfröpfpolymerisation mit Vinylestern eingesetzt werden.

Schließlich eignen sich für die beschriebene Pfröpfpolymerisation auch Derivate von den obengenannten Polyalkylenglykolen, deren endständige Hydroxylgruppen beiderseits oder nur einfach mit mono- oder mehrfunktionellen Verbindungen veräthert oder verestert sind und die unter anderem als nichtionogene Emulgatoren bekannt sind.

Es ist zweckmäßig, die Polyalkylenglykole in Mengen von 0,1 bis etwa 50%, bezogen auf den Vinylester, einzusetzen.

Der K-Wert (nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 [1932]) des resultierenden Pfröpfpolymerisates liegt im Vergleich zu dem eines unter gleichen Bedingungen hergestellten Polymerisates nur aus dem oder den Vinylmonomeren tiefer und hängt auch vom Molekulargewicht des eingesetzten Polyalkylenglykols ab, wie nachfolgende Tabelle zeigt:

| Gewichtsteile Vinylacetat | Gewichtsteile Polyalkylenoxyd | Molekulargewicht | Gewichtsteile Aktivator (Dibenzoylperoxyd) | K-Wert 1%ig in Äthylacetat |
|------------------------------|------------------------------------|------------------|--|-------------------------------|
| 90 | 10 Polyäthylenglykol | 25 000 | 1 | 56 |
| 90 | 10 Polyäthylenglykol | 15 000 | 1 | 44 |
| 90 | 10 Polyäthylenglykol | 4 000 | 1 | 40 |
| 98 | 2 Polyäthylenglykol | 4 000 | 1 | 44 |
| 90 | 10 Polyäthylenglykol | 400 | 1 | 36 |
| 90 | 10 Triäthylenglykol | 132 | 1 | 32 |
| 98 | 1 oxäthyliertes Polypropylenglykol | 4 500 | 1 | 51 |
| 98 | 1 Polypropylenglykol | 2 000 | 1 | 46 |
| 99 | — | — | 1 | 55 bis 60 |
| 90 | — | — | 1 | 55 |

Auf die geschilderte Weise erhält man modifizierte Polyvinylester, die je nach Art und Menge der chemisch eingebauten Polyalkylenglykole oder deren Derivate verschiedene neue, anwendungstechnisch sehr interessante Eigenschaften aufweisen:

a) Man erhält, wie bereits in obiger Tabelle aufgeführt, Polyvinylester mit erniedrigtem K-Wert. Technisch wurde bisher im Blockpolymerisationsverfahren von Vinylestern der K-Wert durch Regler, vorwiegend Aldehyde, wie Propionaldehyd, Butyraldehyd, gesenkt.

Falls man derartige Produkte als Rohstoffe z. B. für Kaugummi benutzen will, ist eine sehr sorgfältige Reinigung zur Beseitigung auch der letzten Aldehydspuren erforderlich, da diese auch in sehr geringer Menge einen unangenehmen Geruch verursachen. Eine solche Reinigung z. B. mit Hilfe einer Wasserdampf-

destillation ist aber wegen der harzartigen Konsistenz dieser Blockpolymerisate ein technisch ziemlich schwieriges und kostspieliges Problem.

Verwendet man jedoch z. B. Polyäthylenglykole, vorzugsweise vom Molekulargewicht 4000 und darunter, zur Erniedrigung des K-Werts, so entfällt eine umständliche Reinigung der Produkte, zumal Polyäthylenglykole physiologisch unschädlich sind.

b) Man bekommt ferner durch Pfröpfpolymerisation von Vinylacetat z. B. in Gegenwart von Polyäthylenglykolen, vorzugsweise vom Molekulargewicht 15 000 und darüber, innerlich weichgemachte Polyvinylacetate. Bekanntlich ist ein aus Polyvinylacetat hergestellter Film sehr spröde und muß im technischen Einsatz für viele Zwecke durch Zugabe von Weichmachern, z. B. Dibutylphthalat, flexibler gemacht werden. Viele Weichmacher sind physiologisch

nicht unbedenklich, außerdem ist mit ihrer Anwendung die bekannte Gefahr der Weichmacherwanderung gegeben. Das wird durch den Einbau von Polyäthylenglykolen und ähnlichen Verbindungen vermieden.

c) Durch Einbau größerer Mengen z. B. von 50% oxäthyliertem Polypropylenoxyd in Polyvinylacetat erhält man Produkte, die sich kolloidal in Wasser lösen und sich gut als Emulgier- bzw. Dispergiermittel für die Dispersionspolymerisation von Vinyl-
estern eignen. Durch die nahe Verwandtschaft des Emulgatormoleküls mit dem Dispersoid einer solchen Polyvinylesterdispersion wird der für die Anwendung derartiger Dispersionen wesentliche Filmbildungsvorgang in ausgezeichneter Weise gefördert.

d) Die neuen Pffropfpolymerisate haben weiter großes Interesse in der Textilindustrie z. B. als Schlichte- oder Appreturmittel, als Antistatika, ferner als Haft- und Klebmittel, in der Lederzurichterei, ferner als Grundstoff für die Lackindustrie, als Gelatineersatz für die Photoindustrie, als Haarpflegemittel usw.

Beispiel 1

Pffropfpolymerisation von Vinylacetat mit Polypropylen glykol vom Molekulargewicht etwa 2000

In einer geeigneten Glasflasche mit breitem Hals, in der sich ein durchbohrter Kork mit Rückflußkühler und Tropftrichter befindet, werden 5 Gewichtsteile einer Lösung aus

- 89% Vinylacetat,
- 10% Polypropylen glykol (Molekulargewicht etwa 2000),
- 1% Dibenzoylperoxyd

eingefüllt und durch Erwärmen in einem 80° C heißen Wasserbad bis zum Rückfluß erwärmt und anpolymerisiert.

Nach Anspringen der Polymerisation läßt man im Laufe von etwa 2 Stunden weitere 95 Gewichtsteile obiger Lösung zulaufen.

Bald nach Beendigung des Zulaufs des Monomeren ist auch der Rückfluß beendet. Die Badtemperatur wird auf 90° C gesteigert und zur restlosen Auspolymerisation 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und schließlich das nicht umgesetzte Monomere durch Anlegen eines pulsierenden Vakuums entfernt.

Nach dem Abkühlen wird die Glasflasche mit dem Polymerisat in fester Kohlensäure eingefroren, zerschlagen und das Polymerisat isoliert.

Man erhält 97 Gewichtsteile eines Pffropfpolymerisates, das durch Lösen in Benzol und Fällen in Heptan gereinigt und im Vakuumtrockenschrank bei 40° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird.

Das Produkt zeigt einen K-Wert nach Fikentscher (1%ig in Äthylacetat) von 39.

Ein unter gleichen Verhältnissen unter Weglassen des Polypropylenoxyds hergestelltes Polyvinylacetat hat einen K-Wert von 55 bis 60, ein Produkt mit 1% Polypropylen glykol vom Molekulargewicht etwa 2000 hat einen K-Wert von 46.

| Zusammensetzung | Pffropfpolymerisat | Vergleichs-Polyvinylacetat |
|-----------------|--------------------|----------------------------|
| Kohlenstoff, % | 55,4 | 56,2 |
| Wasserstoff, % | 7,0 | 7,0 |
| Acetyl, % | 47,9 | 50,0 |

Beispiel 2

Pffropfpolymerisation von Vinylacetat mit Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht etwa 4000

In einer Glasflasche mit aufgesetztem Rückflußkühler und Tropftrichter werden 5 bis 10 Gewichtsteile einer Lösung aus

- 89 Gewichtsteilen Vinylacetat,
- 10 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 4000),
- 1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd

durch Erwärmen auf dem Wasserbad bei 80° C anpolymerisiert.

Nach Beginn der Polymerisation wird die restliche Lösung im Laufe von etwa 2 Stunden zugetropft. Zur Auspolymerisation wird die Badtemperatur nach Beendigung des Zulaufs des Polymerisationsgemisches 1 bis 2 Stunden lang auf 90° C gesteigert, wobei der Rückfluß aufhört. Anschließend wird bei dieser Temperatur nicht umgesetztes Monomeres durch Anlegen eines pulsierenden Vakuums entfernt.

Nach dem Abkühlen wird die Glasflasche mit dem Polymerisat in fester Kohlensäure eingefroren, zerschlagen, das Produkt isoliert und zerkleinert.

Man erhält 97 Gewichtsteile eines glasklaren Pffropfpolymerisates, das in der 3- bis 4fachen Menge Methanol aufgelöst und unter Rühren in Wasser gefällt, anschließend filtriert und im Vakuum bei 40° C getrocknet wird. Auf diese Weise wird das Produkt insgesamt dreimal umgefällt.

Analytische Daten des Pffropfpolymerisates; im Vergleich dazu die eines unter gleichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Polyäthylenoxyd vom Molekulargewicht etwa 4000 hergestellten Polyvinylacetates:

| | Pffropfpolymerisat | Vergleichs-Polyvinylacetat |
|--|--|----------------------------|
| K-Wert | | |
| nach Fikentscher (1%ig in Äthylacetat) .. | 40 | 55 bis 60 |
| Kohlenstoff, % | 55,3 | 56,2 |
| Wasserstoff, % | 7,1 | 7,0 |
| Acetyl, % | 47,0 | 50,0 |
| Oxäthyl (nach P. W. Morgan, Ind. Eng. Chem., 18 [1946], S. 500), % | 4,7 (= 47% der theoretisch eingesetzten Menge) | — |

Beispiel 3

Pffropfpolymerisation von Vinylacetat mit Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht etwa 25000

In der gleichen Versuchsanordnung des Beispiels 1 und 2 werden 5 bis 10 Gewichtsteile einer Lösung von

- 89 Gewichtsteilen Vinylacetat,
- 10 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 25000),
- 1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd

anpolymerisiert und die restliche Lösung im Laufe von etwa 2 Stunden zugetropft.

Nach Beendigung des Zulaufs wird zur Vervollständigung der Polymerisation die Badtemperatur für 1 bis 2 Stunden auf 90° C gesteigert; anschließend wird nicht umgesetztes Monomeres durch Vakuum-anlegen entfernt. Daraufhin wird das Produkt durch Einfrieren in feste Kohlensäure als fester Block isoliert, der dann zerkleinert wird.

Man erhält 97 Gewichtsteile eines glasklaren Pffropfpolymerisates, das in der 3- bis 4fachen Menge Methanol gelöst und unter Rühren in Wasser gefällt, anschließend filtriert und im Vakuum bei 40° C getrocknet wird. Das Produkt wird in dieser Weise insgesamt dreimal umgefällt.

Gießt man aus dem Pffropfpolymerisat einen Film z. B. aus einer Lösung in Methanol, so erhält man einen wesentlich flexibleren Film als aus reinem Polyvinylacetat, das eingebaute Polyäthylenglykol wirkt somit als innerer Weichmacher.

Analytische Daten:

| | Pffropf-polymerisat | Vergleichs-Polyvinyl-acetat |
|------------------------------|---|-----------------------------|
| K-Wert nach Fikentscher ... | 56 | — |
| Kohlenstoff, % | 55 | 56,2 |
| Wasserstoff, % | 7,4 | 7,0 |
| Acetyl, % | 45 | 50,0 |
| Oxäthyl (nach Morgan), % ... | 7,8 (= 78% der theoretisch eingesetzten Menge) | — |

Beispiel 4

Pffropfpolymerisation von Vinylacetat mit oxäthyltem Polypropylenoxyd vom Molekulargewicht etwa 6800, OH-Zahl 16,5

In einer Glasflasche mit breiter Öffnung, in der sich ein durchbohrter Kork mit Rückflußkühler und Tropftrichter befindet, werden 5 Gewichtsteile einer Lösung aus

- 84 Gewichtsteilen Vinylacetat,
- 15 Gewichtsteilen eines oxäthylierten Polypropylenoxyds des Molekulargewichts etwa 6800 (mit einem Polypropylenoxydkern vom Molekulargewicht 3000) und der OH-Zahl 16,5 (die Bestimmung nach Morgan, auf OC_2H_4 berechnet, ergibt 90,5%),
- 1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd

eingefüllt und durch Erwärmen in einem 80° C heißen Wasserbad bis zum Rückfluß erwärmt und anpolymerisiert. Nach Anspringen der Polymerisation läßt man im Laufe von etwa 2 Stunden weitere 95 Gewichtsteile obiger Lösung zulaufen.

Nach Beendigung des Zulaufs des Monomeren hört auch der Rückfluß bald auf. Zur restlosen Auspolymerisation wird mehrere Stunden lang die Badtemperatur auf 90° C gesteigert und anschließend das

nicht umgesetzte Monomere durch Anlegen eines pulsierenden Vakuums entfernt.

Nach dem Abkühlen wird der Block, wie im Beispiel 1 geschildert, aus der Flasche entfernt. Man erhält 97 bis 99 Gewichtsteile eines glasklaren Blocks, der durch mehrmaliges Lösen in Methanol und Füllen in Wasser gereinigt wird und bei 40° C im Vakuum-trockenschrank zur Gewichtskonstanz getrocknet wird.

Das Pffropfpolymerisat hat einen K-Wert nach Fikentscher (1% in Äthylacetat) von etwa 40. Ein unter analogen Bedingungen hergestelltes Blockpolymerisat von Vinylacetat — aber unter Weglassen des oxäthylierten Polypropylenoxyds — hat einen K-Wert von 55 bis 57.

Für das gereinigte Produkt wurden folgende Werte ermittelt:

| | Zusammensetzung | Pffropf-polymerisat | Vergleichs-Polyvinyl-acetat |
|----|---|---------------------|-----------------------------|
| 20 | Kohlenstoff, % | 55,6; 55,5 | 56,2 |
| 25 | Wasserstoff, % | 7,0; 7,2 | 7,2 |
| | Acetyl, % | 43,7 | 50,0 |
| 30 | Äthlenoxyd und Propylenoxyd (auf OC_2H_4 berechnet, nach Morgan), % ... | 10,1; 10,4 | — |

Beispiel 5

Pffropfpolymerisation von Vinylacetat mit oxäthyltem Polypropylenoxyd vom Molekulargewicht etwa 10000, OH-Zahl etwa 11

Die Polymerisation wird analog Beispiel 1 durchgeführt mit einer Lösung aus

- 84 Gewichtsteilen Vinylacetat,
- 40 15 Gewichtsteilen oxäthyliertes Polypropylenoxyd mit obigen Kennzahlen,
- 1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd.

Man erhält ein glasklares Pffropfpolymerisat, das einen K-Wert nach Fikentscher (1%ig in Äthylacetat) von etwa 41 aufweist. Das Pffropfpolymerisat wird durch mehrmaliges Umfällen aus Methanol—Wasser gereinigt und im Vakuum bei 40° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Folgende analytischen Werte wurden gefunden:

| | Zusammensetzung | Pffropf-polymerisat | Vergleichs-Polyvinyl-acetat |
|----|---|---------------------|-----------------------------|
| 55 | Kohlenstoff, % | 55,3; 55,5 | 56,2 |
| | Wasserstoff, % | 7,0; 7,1 | 7,0 |
| 60 | Acetyl, % | 43,5 | 50,0 |
| | Äthlenoxyd und Propylenoxyd nach Morgan (auf OC_2H_4 berechnet), % | 8,7; 8,5 | — |

In der folgenden Tabelle sind die analytischen Werte von unter analogen Bedingungen mit Hilfe von oxäthyliertem Polypropylenoxyd hergestellten Pffropfpolymerisaten in Abhängigkeit von Art und Menge des zugesetzten oxäthylierten Polypropylenoxyd dargestellt.

| Typ des eingesetzten oxäthylierten Polypropylenoxyds (70 bis 80 Gewichtsprozent Oxäthylgehalt) | K-Wert (1%ig in Äthyl- acetat) | Kohlen- stoff % | Wasser- stoff % | Acetyl- gehalt % | Erwei- chungs- punkt nach der Ring- und Kugel- methode °C | Bestimmung der Gesamtmenge in % Äthylen- oxyd + Propy- lenoxyd (auf $O_2C_2H_4$ berech- net; nach Morgan) |
|---|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|--|--|
| 5% vom Typ Molekulargewicht etwa 6800 und OH-Zahl 16,5 | 45 | 55,0 55,2 | 6,6 6,7 | 48,4; 48,2 | 133 | 3,4; 3,6 |
| 15% vom Typ Molekulargewicht etwa 6800 und OH-Zahl 16,5 | 40 | 55,6 55,2 | 7,2 7,0 | 43,7 | 110 | 10,1 10,4 |
| 5% vom Typ Molekulargewicht etwa 10 000 und OH-Zahl 11 | 48 | 55,5 55,7 | 7,0 6,9 | 47,8 | 129 | 6,3 6,4 |
| 15% vom Typ Molekulargewicht etwa 10 000 und OH-Zahl 11 | 38 | 55,3 55,5 | 7,0 7,1 | 43,5 | 107 | 8,7 8,5 |
| Reines oxäthyliertes Polypropylenoxyd, Mole- kulargewicht etwa 68 000 und OH-Zahl 16,5 | — | 55,4 55,4 | 9,2 9,1 | — | — | 91,0; 90,0 |
| Reines oxäthyliertes Polypropylenoxyd, Mole- kulargewicht etwa 10 000 und OH-Zahl 11 .. | — | 55,3 55,2 | 9,3 9,1 | — | — | 86; 88 |

Beispiel 6

Pfropfpolymerisat von Vinylacetat mit oxäthyliertem
Polypropylenoxyd vom Molekulargewicht etwa 6800,
OH-Zahl 16,5

Folgende Lösung wird hergestellt und durch Er-
wärmen im Wasserbad auf 80° C polymerisiert:

48 Gewichtsteile Vinylacetat,

50 Gewichtsteile oxäthyliertes Polypropylenoxyd
obiger Kennzahlen (Äthylen-
oxyd + Propylenoxyd nach Mor-
gan, auf $O_2C_2H_4$ berechnet:
90,5%),

1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd.

Die Lösung wird 2 Stunden bei 90° C Wasserbad-
temperatur nachgeheizt, das nicht eingesetzte Mono-
mere anschließend durch Anlegen eines pulsierenden
Vakuums entfernt.

Man erhält einen schwach opaken Block, der sich in
seinem Lösungsverhalten von Polyvinylacetat wie
folgt unterscheidet:

Er löst sich kolloid in Wasser; ferner in heißem
n-Butanol, ohne wieder in der Kälte auszufallen, wie
reines Polyvinylacetat gleichen K-Wertes. Weiter
löst sich das Produkt in warmem Glykol.

Beispiel 7

In einer Glasflasche wird folgende Lösung durch
Erhitzen auf dem Wasserbad blockpolymerisiert:

90 Gewichtsteile Vinylpropionat,

10 Gewichtsteile Polyäthylenglykol (Molekular-
gewicht etwa 4000),

1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd.

Nach der Aufarbeitung, wie im Beispiel 2 dar-
gestellt, erhält man ein sehr weiches, klebriges
Pfropfpolymerisat.

Analytische Daten:

| | Pfropf- polymerisat | Vergleichs- Polyvinyl- propionat |
|--------------------------|------------------------|--|
| K-Wert | | |
| nach Fikentscher | 47 | — |
| Kohlenstoff, % | 59,1 | 60,0 |
| Wasserstoff, % | 8,2 | 8,0 |
| Propionyl, % | 51,2 | 57,0 |
| Oxäthyl (nach Morgan), % | 5,8 | — |

Beispiel 8

Nach der im Beispiel 1 geschilderten Methode wird
eine Lösung von

90 Gewichtsteilen Vinylbenzoat,

10 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol (Molekular-
gewicht etwa 2500),

1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd

blockpolymerisiert.

Das zerkleinerte unlösliche Pfropfpolymerisat wird
4 Stunden mit warmem Wasser extrahiert, das extra-
hierte Gut anschließend im Vakuum bei 40° C ge-
trocknet.

Analytische Daten:

| Zusammensetzung | Pfropf- polymerisat | Vergleichs- Polyvinyl- benzoat |
|--------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| Kohlenstoff, % | 69,2 | 73,0 |
| Wasserstoff, % | 5,7 | 5,4 |
| Oxäthyl (nach Morgan), % | 11,0 | — |

11

Beispiel 9

Nach der im Beispiel 1 geschilderten Methode wird eine Lösung von

- 90 Gewichtsteilen Vinylacetat,
10 Gewichtsteilen oxäthylisiertes Nonylphenol (Molekulargewicht etwa 1540),
1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd

blockpolymerisiert.

Die Aufarbeitung des Pffropfpolymerisates geschieht in üblicher Weise durch dreimaliges Umfällen der methanolischen Lösung in Wasser und anschließende Trocknung im Vakuum bei 40° C.

Analytische Daten:

| | Pffropf- polymerisat | Vergleichs- Polyvinyl- acetat |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| K-Wert nach Fikentscher | 38 | — |
| Kohlenstoff, % | 55,6 | 56,2 |
| Wasserstoff, % | 6,9 | 7,0 |
| Acetyl, % | 47,0 | 50,0 |
| Oxäthyl (nach Morgan), % | 3,1 | — |

Beispiel 10

Nach der im Beispiel 1 geschilderten Methode wird eine Lösung von

- 90 Gewichtsteilen Vinylacetat,
10 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 4000),
1 Gewichtsteil Dilauroylperoxyd

blockpolymerisiert.

Die Aufarbeitung geschieht in üblicher Weise durch dreimaliges Umfällen der methanolischen Lösung in Wasser und anschließende Trocknung im Vakuum bei 40° C.

Analytische Daten:

| | Pffropf- polymerisat | Vergleichs- Polyvinyl- acetat |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| K-Wert nach Fikentscher | 51 | — |
| Kohlenstoff, % | 54,5 | 56,2 |
| Wasserstoff, % | 7,0 | 7,0 |
| Acetyl, % | 47,0 | 50,0 |

Beispiel 11

In einer Glasflasche wird bei 80° C in üblicher Weise ein Pffropfpolymerisat aus folgender Mischung hergestellt:

- 94 Gewichtsteile Vinylacetat,
1 Gewichtsteil Benzoylperoxyd,
5 Gewichtsteile Tributylphenol, kondensiert mit 20 Mol Propylenoxyd.

Man erhält nach üblicher Aufarbeitung 95 Gewichtsteile eines klaren Blocks mit einem K-Wert von 44,2, der nach Lösen in Benzol und Fällen in Heptan bei 40° C im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Das Produkt hat einen Acetylwert von 47,8

12

bzw. 47,4% gegenüber 50% bei reinem Polyvinylacetat.

Beispiel 12

Apparatur:

- 1-Liter-Vierhals-Schliffkolben mit eingeschliffenem Glasrührer, Tropftrichter, Rückflußkühler, Thermometer.

Der Glaskolben wird mit folgender Mischung versehen:

- 250 Gewichtsteile Methylacetat,
195 Gewichtsteile Vinylacetat,
50 Gewichtsteile oxäthylisiertes Polypropylenoxyd vom Molekulargewicht etwa 6800, der QH-Zahl 16,5,
5 Gewichtsteile Diacetylperoxyd in Dimethylphthalat (etwa 28%ig).

Anschließend wird die Mischung auf Rückfluß erhitzt und 6 Stunden gekocht. Der Trockengehalt beträgt nach 3 Stunden 45%, nach 6 Stunden 48%.

Nach 6 Stunden läßt man abkühlen und fällt in Wasser aus. Das Produkt wird bei 40° C 100 Stunden im Vakuum getrocknet und dann mehrere Male durch Lösen in Methylacetat und Fällen in Wasser umgefällt. Das so gereinigte Polymerisat wird im Vakuum-trockenschrank zur Konstanz getrocknet. Der Acetylwert beträgt 43,0% im Vergleich zu 50% bei reinem Polyvinylacetat.

Beispiel 13

Nach der im Beispiel 1 geschilderten Methode wird ein Pffropfpolymerisat hergestellt aus

- 400 Gewichtsteilen Vinylacetat,
32 Gewichtsteilen Crotonsäure,
40 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol (Molekulargewicht 4000),
10 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd,
2 Gewichtsteilen Acetaldehyd.

Das erhaltene klare Pffropfpolymerisat hat einen K-Wert von 27 (ein entsprechend ohne Polyäthylenglykol hergestelltes Mischpolymerisat hat den K-Wert von 30).

Neben seiner Löslichkeit in den üblichen Polyvinylacetat-Lösungsmitteln ist dieses Pffropfpolymerisat auch durch Löslichkeit in wäßriger Ammoniaklösung ausgezeichnet.

Beispiel 14

Durchführung einer Lösungspolymerisation

In eine Apparatur, wie im Beispiel 12 beschrieben, werden eingebracht:

- 75 Gewichtsteile Methanol,
90 Gewichtsteile Vinylacetat,
10 Gewichtsteile Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht > 1000000,
3,5 Gewichtsteile Diacetylperoxyd in Dimethylphthalat (etwa 28%ig).

Der Ansatz wird unter Rühren 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt in Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und im Vakuum bei 40° C getrocknet. Durch Umfällung aus methanolischer Lösung mit Wasser läßt sich eine weitere Reinigung des Pffropfpolymerisates erzielen.

Das erhaltene Pffropfpolymerisat hat einen K-Wert von 42 und enthält 9 Gewichtsprozent gebundene Oxäthylgruppen.

Beispiel 15

Nach der im Beispiel 1 geschilderten Methode wird ein Pfropfpolymerisat hergestellt aus

- 175 Gewichtsteilen Vinylacetat,
- 25 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol, welches an den Endhydroxylgruppen mit Diisocyanat umgesetzt ist (Molekulargewicht etwa 30000).
- 2 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd.

Das Produkt wird gereinigt durch Lösen in Methanol und Fällen in Wasser. Nach Trocknung im Vakuum bei 40° C erhält man 192 Gewichtsteile eines Pfropfpolymerisates mit einem Acetylgehalt von 42% (reines Polyvinylacetat 50%) und 15,4% gebundenen Oxäthylresten.

Beispiel 16

Nach der im Beispiel 2 geschilderten Methode wird ein Pfropfpolymerisat hergestellt aus

- 90 Gewichtsteilen Vinylacetat,
- 90 Gewichtsteilen Vinylpropionat,
- 20 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 4000,
- 2 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd.

Das durch Umfällen aus methanolischer Lösung mit Wasser gereinigte Pfropfpolymerisat enthält 6 Gewichtsprozent an gebundenen Oxäthyleinheiten.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten von Polyvinylestern, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man Polyalkylenoxyde bzw. Polyalkylenglykole und/oder Polyalkylenglykol-Derivate in Vinylestern oder Mischungen von Vinylestern mit oder ohne weitere Lösungsmittel löst und diese Lösung unter Zusatz von radikalischen Aktivatoren und/oder durch Bestrahlung in üblicher Weise polymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pfropfpolymerisation in Gegenwart von anderen mischpolymerisierbaren Verbindungen vornimmt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß hochmolekulare Polyalkylenglykole verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyalkylenglykole Polyäthylenglykole verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyalkylenglykole Polypropylenglykole und höhere Homologe verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyalkylenglykolderivate oxäthylierte Polypropylenoxyde verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyalkylenglykolderivate Polyalkylenglykole verwendet werden, deren endständige Hydroxylgruppen mit mono- oder mehrfunktionellen Verbindungen verestert oder veräthert sind.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 602 079.